

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Projeto de Dissertação



**REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA DE SOLUÇÕES
AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO
ENDOCARPO DE JERIVÁ (*Syagrus romanzoffiana*) COMO ADSORVENTE**

por

Caroline de Oliveira Carvalho

Pelotas, abril de 2016.

Caroline de Oliveira Carvalho

Remoção do antibiótico ciprofloxacina de soluções aquosas utilizando carvão ativado produzido a partir do endocarpo de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) como adsorvente

Projeto de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Fernando Machado
Machado

Coorientador: Dr. Antônio Shigueaki
Takimi

Pelotas, abril de 2016.

Caroline de Oliveira Carvalho

Remoção do antibiótico ciprofloxacina de soluções aquosas utilizando carvão ativado produzido a partir do endocarpo de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) como adsorvente

Banca examinadora:

Prof. Dr. Fernando Machado Machado (Orientador)

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi (Coorientador)

Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dra. Margarete Regina Freitas Gonçalves

Doutora em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dra. Natali Farias Cardoso

Doutora em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Resumo

O consumo excessivo de fármacos como, por exemplo, o antibiótico Ciprofloxacina vem causando preocupações no meio acadêmico devido aos impactos causados ao meio ambiente. Essas preocupações são justificadas tendo em vista que, depois do uso, esses compostos farmacêuticos são parcialmente metabolizados e excretados, tanto por humanos quanto por animais, e subsequentemente, entram nas estações de tratamento de esgoto. Tem sido relatado que o tratamento de águas convencional não remove essas substâncias por completo, tornando necessária a aplicação de processos avançados que os eliminem. Dentre os diversos processos propostos nos últimos anos para o tratamento de água, destaca-se o processo físico-químico de adsorção. Essa técnica é considerada promissora, pois se trata de um método muito eficaz para o tratamento desses efluentes devido à sua fácil disponibilidade e facilidade de operação. Entretanto, o fator determinante para um processo de adsorção eficiente é a escolha adequada do adsorvente. Em meio aos diferentes adsorventes utilizados industrialmente no processo de adsorção, destacam-se o carvão ativado. Esse possui excelentes propriedades de adsorção, que estão associadas à elevada área superficial e também, à estrutura de poros. Além disso, o carvão ativado pode ser obtido a partir de resíduos orgânicos. Diante deste contexto, a presente proposta de projeto tem como objetivo a obtenção do carvão ativado produzido a partir do endocarpo Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), e a sua aplicação como adsorvente na remoção do antibiótico Ciprofloxacina de soluções aquosas. Para tanto, será otimizada a rota de obtenção desse bioadsorvente, e também serão determinados os melhores parâmetros experimentais do processo de adsorção.

Palavras-chave: Bioadsorvente, Adsorção, Carvão Ativado, Compostos Farmacêuticos, Ciprofloxacina.

Abstract

The excessive consumption of drugs, such as the antibiotic Ciprofloxacin, has caused concerns in academic studies because of the impacts on the environment. These concerns are justified considering that, after use, these pharmaceutical compounds are partially metabolized and excreted by both, humans and animals, and subsequently enter in the sewage treatment plants. It has been reported that treatment of conventional water does not remove these substances completely, requiring the application of advanced processes to eliminate it. Among the various processes proposed in recent years for the treatment of water, it stands out the physico-chemical adsorption process. This technique is considered promising, because it is a very effective method for the treatment of these effluents due to their easy availability and operation. However, the determining factor for an efficient adsorption process is the proper choice of the adsorbent. Among the different adsorbents industrially used in the adsorption process, it highlights the activated carbon. This has excellent adsorption properties, which is associated with its high surface area and also its pore structure. Furthermore, the activated carbon can be obtained from organic waste. Given this context, this proposed project aims to obtain the activated carbon produced from the shell of Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), and its application as adsorbent in the removal of Ciprofloxacin antibiotic from aqueous solutions. To do so, it will be optimized the route to obtain this bioadsorbent, and also will determine the best experimental parameters of the adsorption process.

Keywords: Biosorbent, Adsorption, Activated Carbon, Pharmaceutical Compounds, Ciprofloxacin.

Lista de Figuras

Figura 3.1: Estrutura da ciprofloxacina.....	7
Figura 3.2: Estrutura do carvão ativado.....	11
Figura 3.3: Palmeira de Jerivá (<i>Syagrus romanzoffiana</i>) e seus frutos.....	14
Figura 4.1: Fluxograma da metodologia aplicada.....	21

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Fármacos.....	4
3.1.1. Antibióticos	6
3.1.2. Ciprofloxacina	6
3.2. Processos de adsorção	8
3.3. Adsorventes.....	10
3.3.1. Carvão ativado	10
3.3.2. Produção de carvão ativado.....	12
3.3.3. Jerivá (<i>Syagrus romanzoffiana</i>)	13
3.3.4. Caracterização de carvão ativado	14
3.4. Modelos de isotermas de adsorção	15
3.5. Modelos cinéticos de adsorção.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1. Soluções e reagentes	21
4.2. Adsorvente.....	22
4.2.1. Caracterização do Adsorvente	22
4.3. Estudos de adsorção	23
5. CRONOGRAMA.....	26
6. ORÇAMENTO	27

1. INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de medicamentos é produzida e consumida mundialmente tanto na medicina humana quanto na veterinária (SOLLIEC et al., 2016). Esses compostos são utilizados na cura e no tratamento de doenças e, por esses motivos, são produzidos para serem persistentes, mantendo suas propriedades químicas por tempo suficiente para atingir seu objetivo (JOHNSON et al., 2015). Após consumo dos fármacos, parte da sua dosagem é eliminada através das fezes e urina, que acabam por atingir águas superficiais pelo lançamento em esgotos *in natura* ou através de tratamentos de água pelos métodos convencionais (SANTOS et al., 2013).

A remoção dessas substâncias em corpos hídricos se faz necessária, já que a presença desses micropoluentes pode resultar em impactos negativos na biota, causando desequilíbrios nos níveis tróficos e também causando riscos para a saúde pública (CHATZITAKIS et al., 2008). Dentre as classes de fármacos, antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, hormônios, entre outras substâncias vêm sendo encontradas na faixa de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$ em corpos hídricos, quantidade que já é capaz de gerar impactos no meio ambiente (MELO, 2009).

Os antibióticos são componentes persistentes, que têm alta solubilidade em água e baixa degradabilidade (MANZETTI; SERGIO; ROSSELLA, 2014). Considerando que os tratamentos de água e efluentes convencionais não são capazes de degradar e eliminar essas substâncias por completo, torna-se necessária a aplicação de métodos mais específicos e eficientes para seu tratamento (DA SILVA & COLLINS, 2011).

Dentre as ferramentas aplicadas para a remoção deste tipo de composto têm-se a ozonização, cloração, osmose reversa e a nanofiltração. Para essas aplicações são necessários altos investimentos econômicos e esses processos podem ser de difícil operação, o que diminui as possibilidades de utilização destas tecnologias em escala industrial (LATA et al., 2008).

Nesse sentido, o processo de adsorção vem sendo estudado, por poder ser aplicado em baixas concentrações, ter fácil operação, baixo custo para aplicação e poder ser utilizado em processos contínuos e descontínuos (NASUHOGLU et. al., 2012).

Diversos materiais carbonáceos são usados como adsorventes e, atualmente, resíduos industriais e agrícolas são empregados no tratamento de efluentes, recebendo o nome de bioadsorventes (LAUFENBERG, 2009). Esses materiais são ricos em carbono, têm baixo custo, alta disponibilidade, baixa toxicidade e grande potencial de se tornarem carvão ativado (CA) (HOSSEINZADEH; MOHAMMADI, 2015). Existem diversos materiais que podem ser utilizadas na produção de bioadsorventes, dentre eles estão cascas de arroz, mamona, banana, amendoim, entre outras, que podem ser aplicadas para remoção de contaminantes em efluentes (ZHOU et al., 2014).

Estudos já demonstraram a eficiência dos bioadsorventes na remoção de Ciprofloxacina (CPI) em soluções aquosas, como por exemplo, a preparação de (CA) a partir de bambo para a adsorção do composto (WANG; NGO; GUO, 2015) e o uso de folhas de palmeiras como precursor na produção de bioadsorvente para a remoção da droga (EL-SHAFFEY; HAIDER; AL-SUMRI, 2012).

Diante desse contexto, objetivo deste trabalho é avaliar a adsorção do antibiótico Ciprofloxacina em carvão ativado produzido através de resíduos de *Syagrus romanzoffiana*, conhecido como jerivá, o qual ainda não existem estudos sobre seu uso como bioadsorvente. Serão avaliados o mecanismos de adsorção, os parâmetros cinéticos e termodinâmicos na adsorção desse composto.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo desta proposta de projeto é a adsorção de ciprofloxacina em carvão ativado produzido a partir do endocarpo de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*).

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o carvão ativado utilizando resíduo de Jerivá;
- Caracterizar o bioadsorvente sintetizado;
- Realizar estudos de adsorção em batelada, utilizando o bioadsorvente obtido através do endocarpo de Jerivá como adsorvente e o antibiótico Ciprofloxacina como adsorvato.
- Determinar as curvas cinéticas de adsorção do fármaco, ajustando os resultados experimentais a modelos teóricos;
- Determinar as isotermas de equilíbrio para a adsorção;
- Correlacionar a característica do bioadsorvente com o mecanismo da adsorção do fármaco;
- Avaliar a possibilidade do bioadsorventes ser usado no tratamento de efluentes contaminados com fármacos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fármacos

O desenvolvimento econômico trouxe avanços em diversas áreas. A busca por produtos e serviços que melhorassem a qualidade de vida fez com que diversos compostos químicos fossem introduzidos no cotidiano da população em geral, sendo usado em indústrias, na agricultura e em domicílios (LI, 2014). Dentre esses compostos, destacam-se os compostos farmacêuticos, que são substâncias químicas usadas para prevenir e tratar doenças, sendo utilizadas na medicina humana e animal (MELO et al., 2009).

Fármacos são consumidos mundialmente em larga escala e apesar de não existirem dados exatos sobre a sua utilização total a nível mundial, estima-se que atualmente cerca de 5.000 medicamentos são empregados para 10.000 finalidades distintas (GIGER et al., 2002; DORIVAL-GARCÍA et al., 2013). Deve ser levado em consideração que o consumo de fármacos em cada país é diferente devido às legislações e economias distintas (MANZETTI; SERGIO; ROSSELLA, 2014).

A União Europeia, que é a maior produtora de medicamentos do mundo, utiliza cerca de 3.000 substâncias diferentes na medicina (BINIECKA; CAMPANA; IANNILLI, 2005). No que diz respeito a consumo, o Brasil, ocupa o 4º lugar, tendo uma média de 11 caixas de produtos farmacêuticos por pessoa/ano (SILVA, 2005).

Fármacos podem ser administrados topicamente, internamente ou parenteralmente e, após o uso, as moléculas são absorvidas, distribuídas, parcialmente metabolizadas e finalmente excretadas (IKEHATA et al., 2006). Como esses compostos orgânicos são produzidos para serem persistentes, cerca de 50 a 90% de sua dosagem é eliminada de forma inalterada pelas fezes e urina (BILA; MÁRCIA, 2003). Assim, os resíduos desses compostos atingem o ambiente natural pelo lançamento em esgotos *in natura* ou pelo tratamento convencional nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) (PENG et al., 2006).

Por serem compostos usados para diferentes tratamentos, os produtos farmacêuticos possuem classes, propriedades químicas, funcionalidades e estruturas distintas (PETROVIĆ et al., 2014). Esses são classificados de acordo com a sua finalidade, que podem ser analgésicos, anti-inflamatórios, contraceptivos, antidepressivos, agentes quimioterápicos, antibióticos, entre outros, essa diversidade torna o estudo dos efeitos dessas substâncias importante (FENT et al., 2006). Embora esses compostos orgânicos estejam presentes na água há décadas, seus níveis só começaram a ser quantificados recentemente e, mesmo em baixas concentrações, estudos já foram capazes de comprovar sua capacidade de provocarem toxicidade, desenvolvimento de resistência em bactérias, genotoxicidade, e desregulação endócrina no ambiente aquático (JJEMBA, 2006). Esses impactos são causados pelas características dos fármacos, que são solúveis em água, lipofílicos, biologicamente ativos e que, quando em contato com corpos hídricos, permanecem ativos, resistentes à degradação e persistentes (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Uma das principais rotas de contaminação por compostos farmacêuticos é proveniente do lançamento de efluentes de ETE, devido ao fato de que esses compostos são resistentes aos processos de tratamento comumente utilizados (MELO et al., 2009). Na ETE, os resíduos de medicamentos são tratados junto com o esgoto bruto e normalmente esses tratamentos são baseados na degradação biológica dos contaminantes, o que não torna eficiente a remoção de compostos orgânicos residuais, devido suas estruturas químicas complexas (BUTTIGLIERI; KNEPPER, 2008).

Em adição, atualmente não existe um sistema regulador que leve em consideração os riscos destes compostos no meio ambiente. Isso acontece devido ao conhecimento limitado das concentrações ambientais que possam exercer a seleção de bactérias resistentes (BENGTSSON-PALME; LARSSON, 2016).

No Brasil, a portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde de 12 de dezembro de 2011 define padrões que a água potável deve atender, como os limites físicos, químicos e biológicos, mas a legislação vigente não leva em consideração os contaminantes oriundos de compostos farmacêuticos

(TONUCCI, 2014). Como consequência, ainda é difícil determinar com precisão os impactos destes compostos à saúde humana e ambiental.

3.1.1. Antibióticos

Os antibióticos são substâncias químicas que têm sido utilizadas desde que a estrutura de penicilina foi descoberta por Alexander Fleming em 1928, sendo usada como um remédio para as infecções, inflamações e doenças (FLEMING; ALEXANDER, 1944). Desde então, os antibióticos se tornaram presentes tanto na medicina humana quanto na veterinária e seus efeitos têm sido amplamente discutidos devido ao seu potencial de desenvolvimento de bactérias resistentes no meio ambiente (GRACIA-LOR et al., 2012). Além de perturbar a ecologia microbiana, esses compostos podem aumentar a proliferação de patógenos resistentes aos antibióticos e representam ameaças à saúde humana, animal e de organismos aquáticos de diferentes níveis tróficos, já que a sua remoção é pouco eficiente no tratamento convencional de água (DA SILVA, 2015; TAMTAM et. al., 2008).

Por não serem removidos completamente, os antibióticos acabam atingindo o meio ambiente de diversas formas, sendo detectados em águas superficiais (JIANG et al., 2014; NGUMBA; GACHANJA; TUHKANEN, 2016), em águas subterrâneas (MA et al., 2015; HU; ZHOU; LUO, 2010), em águas residuais (HE et al., 2015), e no solo (SOLLIEC et al., 2016).

3.1.2. Ciprofloxacina

A Ciprofloxacina (ácido 1-ciclopropil-6-fluoro- 4-oxo-7-piperazin-1-il-1H-quinolina-3 carboxílico) classificado quimicamente como uma fluorquinolona, um antibiótico sintético que tem atividade contra bactérias gram-negativas e gram-positivas (ZHANEL et al., 2002). Sua estrutura (Fig. 3.1) consiste num esqueleto de anel aromático bicíclico, com um grupo carboxílico ácido ($pK_a=6,09$) e um grupo piperazinil básico ($pK_a = 8,74$) (ZHANG et al., 2012).

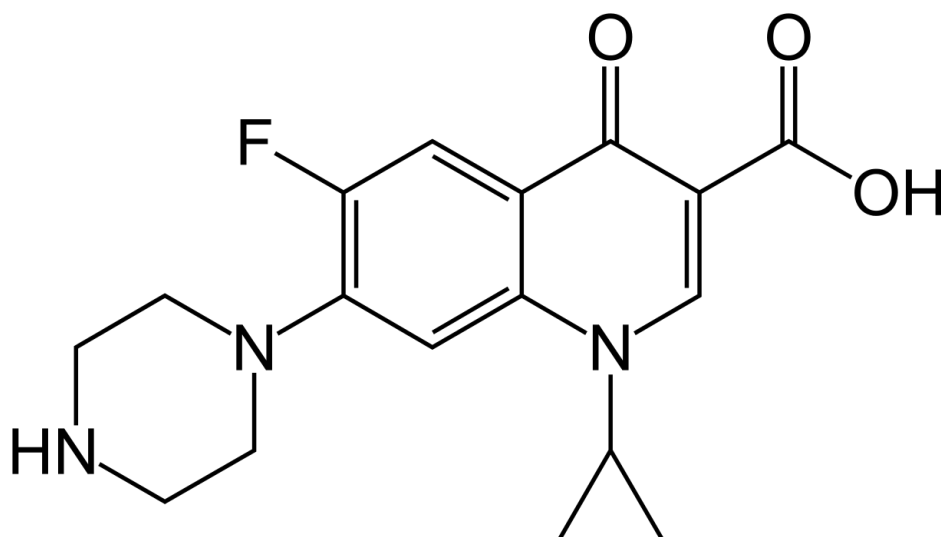


Fig. 3.1: Estrutura da Ciprofloxacina.

A Ciprofloxacina tem um poder de ativação que pode ser até oito vezes maior que outros antibióticos e tem um grande espectro de ação antimicrobiana, sendo aplicada no tratamento da tuberculose, de infecções urinárias e de pele e para o tratamento de doenças sexualmente transmissíveis (JOHNSON et al., 2015). Na Europa, o fármaco é a fluorquinolona mais prescrita (VAN DOORSLAER et al., 2011), enquanto no Brasil é fabricada em grande escala como genérico (DE BRITO et. al., 2012).

Esse composto pode entrar no ambiente aquático pelo metabolismo incompleto do corpo ou pela descarga de efluentes de fabricantes de medicamentos (DIWAN et al., 2010). Nas últimas décadas, a grande ocorrência de Ciprofloxacina no meio ambiente vem gerando preocupações sobre os potenciais efeitos adversos na saúde humana. Resíduos de CIP já foram detectados em águas superficiais, águas residuais, efluentes de hospitais entre outros (WANG; NGO; GUO, 2015). Esses casos são consequência da falta de tratamento eficiente e legislações específicas, com isso, fármacos como a CIP têm sido detectados nos corpos hídricos em diversas partes do mundo (Tabela 1).

Tab. 1: Concentrações médias de ciprofloxacina detectados em ambientes aquáticos.

Composto	Amostra	País	Concentração (ng L ⁻¹)	Ref.
CIP	Efluente de ETE	EUA	60	(KARTHIKEYAN; MEYER, 2006)
CIP	Efluente hospitalar	EUA	2000	(BROWN et al., 2006)
CIP	Água superficial	EUA	20	(KOLPIN et al., 2002)
CIP	Rio Po	Itália	26,15	(CALAMARI et al., 2003)
CIP	Rio Lambro	Itália	14,35	(CALAMARI et al., 2003)
CIP	Esgoto bruto	Itália	260	(CASTIGLIONI et al., 2006)
CIP	Efluente de ETE	Itália	97	(CASTIGLIONI et al., 2006)
CIP	Efluente de ETE	Portugal	309,2	(SEIFRTOVÁ et al., 2008)
CIP	Efluente hospitalar	Portugal	10.962,5	(SEIFRTOVÁ et al., 2008)

Portanto, o estudo, o desenvolvimento ou o aprimoramento de tecnologias para remoção dessa substância se torna uma importante ferramenta para proteger a qualidade dos corpos hídricos (VAN DOORSLAER et al., 2011).

3.2. Processos de adsorção

Dentre as aplicações de técnicas avançadas para o tratamento de água e efluentes, têm-se os estudos de degradação fotocatalítica (HASSANI et al., 2015), de oxidação (ZHANG et al., 2015), de ozonização (DE WITTE et al., 2009) e de adsorção (MARTUCCI et al., 2012; SHAN et al., 2016). Atualmente, essa última tem ganhado bastante destaque (MARTUCCI et al., 2012; SHAN et al., 2016). O uso da técnica de adsorção para remoção de contaminantes em

efluentes vem demonstrando bons resultados, gerando diversas pesquisas visando a remoção de microcontaminantes por diferentes materiais adsorventes (CABRITA et al. 2010), como por exemplo, o uso de resíduos de cortiça para produção de (CA), usando K_2CO_3 e KOH como agentes ativantes. O produto foi usado como adsorvente para a remoção de diferentes fármacos, resultando em uma eficiência de remoção entre 40 e 90% dos contaminantes.

A adsorção é um fenômeno presente no cotidiano, sendo aplicada na indústria e para proteção ambiental (DĄBROWSKI, 2001). Para muitas aplicações, a adsorção tem se mostrado uma técnica superior e vantajosa por ter design simples, fácil operação e possibilidade de regeneração. (TANG et al., 2007). Essa é um fenômeno de superfície que envolve o adsorvato, o composto a ser adsorvido que se liga à superfície sólida, e o adsorvente, o material sólido no qual ocorre a adsorção (DĄBROWSKI, 2001).

Em um processo de adsorção em fase líquida, o contaminante presente na fase aquosa (adsorvato) é transferido para uma fase sólida (adsorvente), devido à habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas que estejam presentes em soluções, facilitando sua remoção e diminuindo suas concentrações no efluente (LIMA, 2008).

A adsorção pode ser classificada como adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção (CALVETE, 2011). Na fisissorção não existe ligações químicas e ocorre quando as forças entre as moléculas do fluido são menores do que as intermoleculares de atração entre a superfície sólida e moléculas da fase fluida (SCHIMMEL, 2008). Na quimissorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, sendo caracterizada por altas energias de adsorção (FURLAN, 2008). Para uma melhor compreensão do tipo de adsorção envolvida em um determinado processo de adsorção, o estudo do equilíbrio é de grande valia, uma vez que, demonstra os fundamentos físico-químicos, tais como parâmetros termodinâmicos, e permite avaliar a aplicabilidade de tal processo (KUMAR et al., 2005).

3.3. Adsorventes

A escolha adequado do adsorvente é a etapa chave do sucesso do processo de adsorção. Para que esse processo seja eficiente, o material utilizado deve possuir uma elevada capacidade e taxa de adsorção, baixa taxa de distorção, durabilidade e estabilidade sob as condições de operação (GUO et al., 2000). O adsorvente deve possuir microporos para ter uma elevada área superficial e macroporos para facilitar o transporte do adsorvato até o interior do adsorvente (DO, 1998).

A capacidade de adsorção de um adsorvente depende de fatores como interações com o adsorvato, distribuição dos tamanhos de poros, volume de poros, área superficial específica, temperatura em que ocorre o processo, pH da solução do adsorvato e o tempo de contato entre as fases (CALVETE, 2011).

Em meio aos diversos adsorventes utilizados industrialmente no processo de adsorção destacam-se a sílica gel, a alumina ativada, as peneiras moleculares (zeólitas), algumas argilas ativadas e o CA (RUTHVEN, 1984).

3.3.1. Carvão ativado

Industrialmente, o CA tem grande destaque, sendo amplamente utilizado. Tal fato deve-se a algumas características pertinentes a esse adsorvente como, por exemplo, sua grande área superficial, porosidade elevada e a presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície, que podem facilitar a interação com o um determinado adsorvato (KYZAS; DELIYANNI; MATIS, 2016). O CA é um adsorvente de origem natural, sendo composto de 87 a 97% de carbono, possuindo outros elementos, como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio (MARSH et al., 2006). Devido a essas características, o CA tem capacidade de concentrar uma alta densidade de átomos, íons e moléculas presentes em uma fase líquida (MELO, 2014).

Quando ativado, o carvão adquire uma estrutura diferente, apresentando uma forma microcristalina, por conta da desordem das camadas de carbono, formando uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores (MACHADO, 2011), como mostra a figura 3.2.

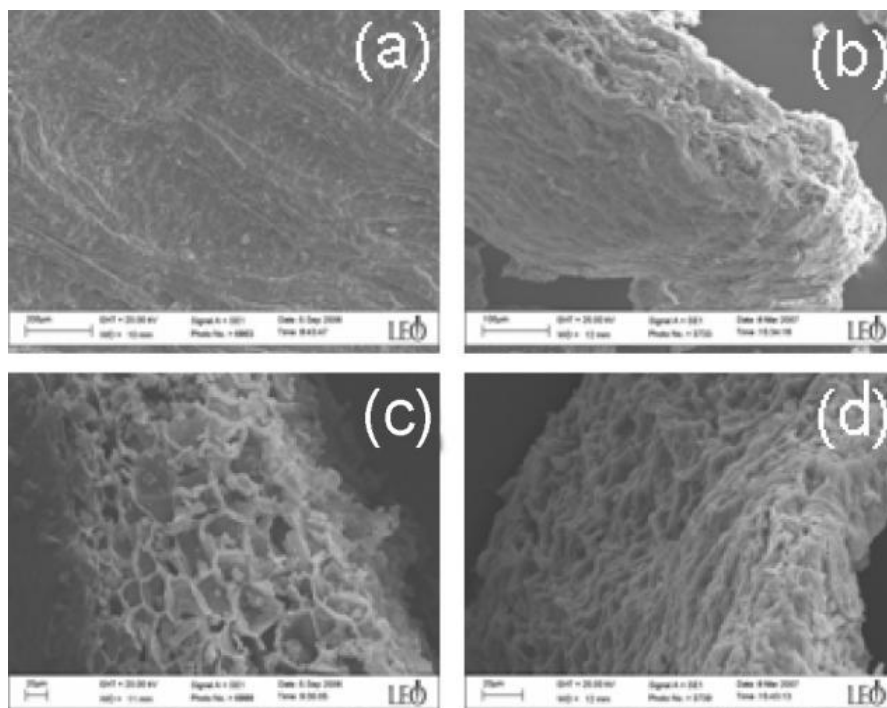


Fig. 3.2. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de CA obtido a partir de casca de café: (a) precursor puro, (b) carvões ativados obtidos a 200° C, (c) 280° C e (d) a 400° C (Adaptado de Pereira, 2008).

O CA pode ser produzido na forma de carvão ativado granular (CAG) ou carvão ativado em pó (CAP) e ambos podem ser aplicados no tratamento de águas (DI BERNARDO et al., 2011). O CAP tem sido mais comumente utilizado para a remoção de diferentes classes de compostos orgânicos (DELGADO et al., 2012), por possuir partículas na faixa de 44 μm , o CAP permite uma adsorção mais rápida devido a sua maior superfície de contato.

Diversos materiais carbonáceos podem ser utilizados na produção de carvão ativado, sejam de origem sintética ou natural (AMUDA; GIWA; BELLO, 2007). Atualmente, o carvão ativado de origem natural, chamado de

bioadsorvente, vem ganhando destaque, já que sua matéria prima é oriunda de resíduos agrícolas e industriais (LIU et al., 2010). Sua grande disponibilidade e baixo custo para obtenção têm despertado interesse quanto ao seu melhor aproveitamento, podendo dessa forma ser utilizado para a adsorção de diversos contaminantes (INYANG et al., 2012).

A questão econômica e a disponibilidade desses materiais são tão importantes quanto as suas propriedades químicas e físicas, portanto é essencial a pesquisa, desenvolvimento e otimização desse processo (MARSH et al., 2006).

3.3.2. Produção de carvão ativado

A produção de CA é basicamente dividida em duas partes, a carbonização e a ativação (MARSH et. al., 2006).

A carbonização consiste em um tratamento térmico do material precursor em atmosfera inerte em uma temperatura superior 200° (RAMOS et al., 2009). Nesta etapa, componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄ por exemplo) são removidos, resultando em um material homogêneo com alto teor de carbono e baixa porosidade (WIGMANS, 1989).

Já o processo de ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias visando o aumento de sua área superficial, podendo ser feita através da ativação química ou física (GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002).

A ativação química é um processo no qual o material precursor é tratado com soluções aquosas de agentes desidratantes (H₃PO₄, ZnCl₂, H₂SO₄, KOH) (CARDOSO, 2010). Após, o material é seco e aquecido a temperaturas superiores a 773 K sob atmosfera de nitrogênio, produzindo o carvão ativo (SILVESTRE-ALBERO et al., 2009). Por outro lado, a ativação física ou térmica envolve a gaseificação do carvão de forma controlada sob a oxidação de gases em alta temperatura, que podem chegar a até 1.100°C (GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002).

Em resumo, a ativação química gera carvões com poros maiores, sendo apropriados para aplicações em fase líquida, já a ativação física produz poros menores, tornando o carvão obtido apropriado para o uso em processo de adsorção em fase gasosa (SCOTT FOGLER, 1987).

3.3.3. Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*)

O Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), da família das Aracaceae, e gênero *Syagrus*, é uma palmeira que se distribuiu em toda a América do Sul. No Brasil é encontrado desde a Bahia, Espírito Santo, Minas Gerais e Goiás até o Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Sul. Além disso, também é encontrado no Paraguai, na Argentina e no Uruguai (LORENZI, 2002).

Seus frutos (Fig. 3.3) são do tipo drupa, globosos, de cor amarela ou laranja e quando maduros pesam aproximadamente 7,0 g e suas sementes germinam dentro de seis a oito meses (LORENZI, 1996). Seus frutos são comestíveis e produzem palmito de boa qualidade, com um endocarpo rígido que envolve uma amêndoa oleosa (LORENZI, 2002).

Por apresentarem alto teor de óleo em suas amêndoas, o fruto tem sido alvo de pesquisas recentes quanto ao seu potencial para uso como matéria-prima para produção de biodiesel (FALASCA et al 2012). Como o estudo feito por (MOREIRA et al., 2013), que analisou a composição do óleo de Jerivá, com o objetivo de usar este óleo como matéria-prima para a produção de biodiesel, revelando que o óleo do *Syagrus romanzoffiana* é uma alternativa viável para a produção de biodiesel.

Apesar dos estudos com suas amêndoas, ainda não existem pesquisas sobre as aplicações do endocarpo do Jerivá na produção de CA, o que torna atraente o estudo desse fruto como um precursor de bioadsorvente.



Fig. 3.3. (a) Palmeira de Jerivá, (b) cacho com frutos, (c) frutos maduros e (d) frutos secos.

3.3.4. Caracterização de carvão ativado

Para a verificar as características físico-química e morfológicas do CA produzido, é necessária a aplicação de diferentes técnicas de caracterização.

Para o cálculo da área superficial e da distribuição do tamanho de poros os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938) e de Barret, Joyner, e Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951), respectivamente, são extremamente utilizados. O método BET determina as áreas superficiais específicas, sendo calculado o número necessário de moléculas para formar uma monocamada, sendo também possível uma avaliação da porosidade do material (SANTANA et al., 2012). Já no método BJH são demonstrados os volumes e diâmetros médios de poros, o qual oferece a existência de uma camada adsorvida na parede do poro preenchido com o adsorvato condensado e esvaziado (SANTANA et al., 2012).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy* - FTIR) é uma importante técnica no estudo de sistemas moleculares complexos, sendo uma alternativa aos métodos tradicionais de análise de espectros moleculares na faixa do infravermelho, sendo que a resolução obtida com esta técnica é muito alta (MENDELSON; RICHARD, 2007). Na caracterização de CA esse é uma técnica muito valiosa, pois fornece os grupos funcionais presentes na estrutura desse adsorvente e também, os grupos funcionais que podem participar do processo de adsorção (MACHADO et al., 2011)

Já a microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem se tornado uma técnica frequente na caracterização de diversos materiais por fornecer informações detalhadas sobre a morfologia da amostra. Sua imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, que é convertido, entre outros, em elétrons secundários e em elétrons retroespalhados. Esses elétrons são detectados e utilizados na produção da imagem (REED, 1996). Na caracterização de CA a partir de MEV, é possível verificar a desordem das camadas de carbono, formando uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e também, verificar a eficiência do processo de ativação (MACHADO, 2011).

3.4. Modelos de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção determinam as relações de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida com a concentração das partículas do adsorvente a uma determinada temperatura (CRINI; G; H, 2006). Esses modelos são usados para determinar a quantidade (mg) de adsorvato removido da fase líquida por unidade de massa de adsorvente (g) (KUMAR et al., 2006). Vários modelos de equilíbrio são usualmente empregados para a execução do projeto experimental de um sistema de adsorção, como as equações de Freundlich, Langmuir e Sips.

Modelo de isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich tem relativa capacidade de se ajustar aos dados experimentais e assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorvato (FREUNDLICH, 1906). Esse modelo é matematicamente descrito como (Eq. 3.1);

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde, q_e é a quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), K_F é a constante de *Freundlich* relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$], C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), e n_F é o expoente de Freundlich.

Modelo de isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir está baseado na premissa de que as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida, sendo que cada sítio absorve somente uma molécula, adicionalmente, todos os sítios são equivalentes energeticamente e não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (LANGMUIR, 1918). Tal modelo é matematicamente descrito como (Eq. 3.2);

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde, q_e é a quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), $Q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), e C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}).

Modelo de isoterma de Sips

O modelo de Sips é a combinação dos modelos de isothermas de Langmuir e de Freundlich (SIPS, 1948). Tendo seu modelo matematicamente descrito por (Eq. 3.3);

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_s \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/n_s}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde, q_e é a quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), $Q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}), K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips (mg L^{-1}) $^{-1/n_s}$, e n_s é o expoente de Sips.

3.5. Modelos cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção é usada na determinação do tempo de equilíbrio de adsorção do adsorvato nos adsorventes, ou seja, quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com uma fase fluida que contém o componente que sofre adsorção, a sua concentração diminui com o tempo até que a estabilidade seja atingida (MACHADO, 2012). Para a determinação do comportamento cinético da adsorção é necessário o conhecimento da variação da sua velocidade à medida que ela progride (HO, 1999). Para a cinética de adsorção, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o de ordem Fracionária são os mais aplicados.

Equação de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren é utilizada para descrever o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida (LAGERGREN, 1898).

Sendo descrita pela expressão (Eq. 3.4) a seguir;

$$\frac{dq}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde, k_f é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida em qualquer tempo t (mg g^{-1}) e t é o tempo de contato (min) entre o adsorvente e o adsorvato. A integração da nas condições de contorno, $t = 0$; $q_t = 0$ e $t = t$; $q_t = q_t$, origina equação;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Após rearranjar essa equação numa forma não linear, a equação cinética de pseudo-primeira ordem torna-se;

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_f \cdot t)] \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Equação de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem é baseado na capacidade de adsorção do adsorvente e que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente (HO; MCKAY, 1999). Seu modelo é matematicamente descrito por (Eq. 3.7);

$$\frac{dq}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 3.7})$$

onde, k_s é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida em qualquer tempo t (mg g^{-1}). A integração da nas condições de contorno, $t = 0$; $q_t = 0$ e $t = t$; $q_t = q_t$, origina equação (Eq. 3.8);

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{(1 + k_s \cdot q_e \cdot t)} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Então, a taxa inicial de adsorção pode ser obtida quando t aproxima-se de zero, gerando a equação a seguir (Eq. 3.9);

$$h_o = k_s \cdot q_e^2 \quad (\text{Eq. 3.9})$$

onde, h_o é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).

Modelo de ordem Fracionária

Por mais que os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem sejam usados na maioria dos estudos de adsorção, ainda são necessários modelos que determinem os parâmetros cinéticos em sistemas contendo modificações nas taxas de adsorção em função da concentração inicial, tempo de adsorção e determinações de cinéticas contendo ordens de adsorção fracionárias (LOPES, 2003). Para tanto, foi proposto uma equação alternativa de ordem fracionária, na qual se fez uma adaptação à função exponencial de Avrami, utilizada para estudar cinética de decomposição térmica. Seu modelo é matematicamente descrito por (Eq. 3.9);

$$\alpha = 1 - \exp[(-k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

onde, α é a fração de adsorção (q_t/q_e) no tempo t , k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}) e n_{AV} é a ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção. Substituindo o valor de α na Equação (3.9), a equação de cinética de Avrami pode ser expressa através de (Eq. 3.10);

$$q_t = q_e \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- (k_{AV} \cdot t)^n \right] \right\} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma demonstrado na figura 4.1 mostra, de forma generalizada, a metodologia a ser empregada no desenvolvimento deste projeto.

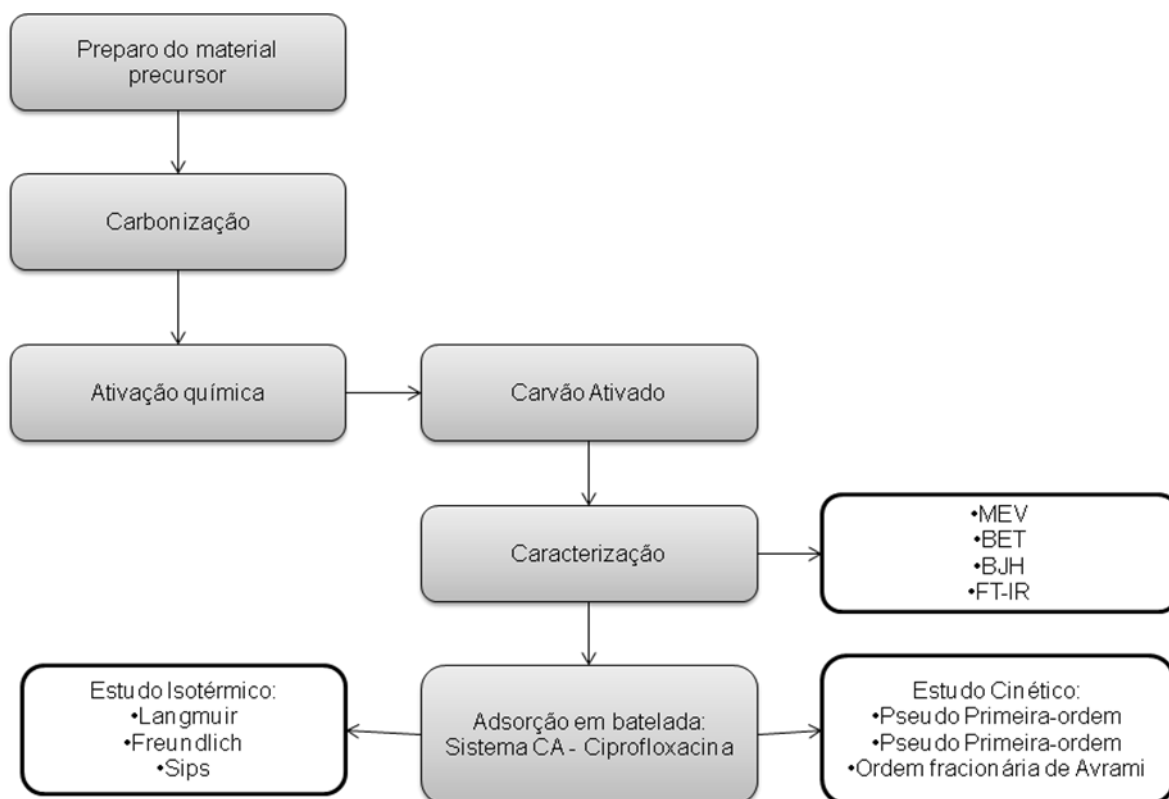


Fig. 4.1. Fluxograma da metodologia aplicada

4.1. Soluções e reagentes

O princípio ativo Ciprofloxacina (CAS: 86393-32-0, $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ MM: 331,34 g mol⁻¹) foi obtido junto a *Pharmanostra*. Para os testes de adsorção, uma solução estoque será preparada pela dissolução do fármaco, precisamente pesado, em água deionizada numa concentração de 5.000 mg L⁻¹. A partir da solução estoque, serão preparados os padrões das curvas de calibração utilizando balões volumétricos e também serão realizadas todas as

diluições necessárias para os experimentos. As soluções de trabalho do CPI serão obtidas por diluição serial das soluções estoque. Os ajustes de pH das soluções serão feitas com alíquotas de soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹, utilizando um pHmetro de Schott Lab 850.

4.2. Adsorvente

Os frutos de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) serão obtidos através do recolhimento desses frutos em diferentes regiões da cidade de Pelotas - RS. A preparação do CA será baseada na metodologia proposta por ISAH e colaboradores (ISAH A. et al., 2015). Após a secagem do material, o endocarpo, material de interesse, será separado, triturado, seco em estufa a aproximadamente 50°C durante 2 horas e posteriormente triturado até ser obtida a granulometria desejada. Para a ativação química, será usado ácido fosfórico (H₃PO₄), sendo a concentração do agente ativante calculada relacionando-se a massa do agente ativante, com a massa do precursor. A mistura será aquecida por 40 minutos a uma temperatura de 100 °C e em seguida desidratada a 150 °C. As amostras serão pirolisadas em forno micro-ondas doméstico adaptado, localizado no curso de Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Após carbonização o material será lavado com água deionizada para eliminar o excesso do ácido e atingir o pH neutro. Após a lavagem, o carvão será seco em estufa por 48 horas, a 110 °C.

4.2.1. Caracterização do Adsorvente

A análise morfológica do bioadsorvente obtido será realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio SHIMADZU, modelo SSX-550 (Laboratório de microscopia da UFPel). Serão utilizadas tensões de 10 a 20 kV e aumentos que variarão de 100 a 30.000 vezes.

As análises de área superficial e porosidade do bioadsorvente serão realizadas com um analisador de adsorção volumétrica, Nova 1000e, fabricado

pela Quantachrome Instruments (Laboratório de Materiais Cerâmicos - UFRGS), a temperatura de 77 K (ponto de ebulição do nitrogênio). As áreas superficiais específicas serão determinadas pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e os volumes e diâmetros médios de poros serão obtidos usando o método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

O adsorvente também será caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier. Será utilizado um espectrômetro Varian, modelo 640-IR (Laboratório de Materiais Cerâmicos - UFRGS). Os espectros serão obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} com 100 leituras cumulativas.

Para a determinação do valor do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) do bioadsorvente, serão adicionados 20,00 mL de solução de NaCl $0,050\text{ mol L}^{-1}$ com pH inicial (pH_i) previamente ajustado (o pH_i será ajustado de 2 a 10 pela adição de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de HCl e NaOH) a vários tubos falcons, com volume de 50,0 mL. Os valores do pH_i das soluções serão medidos sem que a solução tivesse contato com o adsorvente. Em cada um dos frascos serão acrescentados 50,0 mg dos adsorventes e, imediatamente, os mesmos serão tampados. As suspensões serão agitadas em uma mesa agitadora, com agitação recíproca, modelo TE-240, produzido pela Tecnal, a 150 rpm e 298 K, por 48 horas, para que seja atingido o equilíbrio. As suspensões serão, centrifugadas a 14.000 rpm por 5 minutos, em uma centrífuga Herolab UNICEN M, e os valores de pH final das soluções (pH_f) sobrenadantes serão registrados. O valor de pH_{PZC} é o ponto em que a curva de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) em função do pH_i cruza a linha de zero (CALVETE et al., 2009).

4.3. Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção serão realizados em triplicata utilizando o processo de adsorção em batelada. Tais estudos serão realizados no Laboratório de Tecnologia Ambiental e Analítica – LATAMA da UFRGS. Para esses experimentos, 30,0 mg de bioadsorvente serão colocadas em tubos Falcon de fundo plano de 50,0 mL. Serão adicionados nos frascos soluções de

20,0 mL do composto farmacêutico (o pH das soluções será variado de 2,0 a 10, e a concentração inicial será variada de 20,0 até 500,0 mg L⁻¹) e esses frascos serão agitados durante um tempo adequado (de 15 a 300 min para o experimentos cinéticos e 24 h para os experimentos de equilíbrio) em diferentes temperaturas (de 298 a 318 K). Além disso, a fim de separar o CA das soluções aquosas, os frascos serão centrifugados durante 5 minutos a 14.000 rpm em uma centrífuga UNICEN H Herolab e, subsequentemente, alíquotas de 1 a 10 mL da solução serão recolhidas para posterior leitura de concentração. A concentração final do fármaco CIP que permaneceu na solução será determinada por espectrofotometria visível usando um T90 + espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) produzido por PG Instruments, equipado com células de quartzo óptico. As medidas de absorbância serão realizadas no comprimento de onda máximo do antibiótico CIP, em 272 nm.

A quantidade do composto farmacêutico adsorvido e a porcentagem de remoção de CIP pelo bioadsorvente serão calculadas mediante aplicação das Equações (4.1) e (4.2), respectivamente:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad (4.1)$$

e

$$\%Remoção = 100 \times \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (4.2)$$

onde q representa a quantidade de CIP adsorvido pelo bioadsorvente (mg g⁻¹); C_o a concentração inicial da solução contendo o fármaco em contato com o adsorvente (mg L⁻¹); C_f a concentração do composto farmacêutico após o processo de adsorção (mg L⁻¹); V o volume de solução de CIP (L) em contato com o CA e m a massa do bioadsorvente (g).

Os dados obtidos experimentalmente serão ajustados e contrapostos os modelos de equilíbrio de Langmuir, de Freundlich e de Sips, e também, os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami.

Os modelos isotérmicos e cinéticos serão ajustados empregando um método de ajuste não linear, a partir do software Mocolocal Origin 9.0. Em adição, os modelos serão avaliados pela função de objetiva (F_{error}), e também será feita a determinação ajustada (R^2_{ajust}) (PASSOS et al., 2008).

A equação F_{error} (Eq. 4.3) mede as diferenças entre a quantidade de corante adsorvida, previstas pelos modelos e as quantidades medidas experimentalmente (LIMA et al., 2007), sendo descrita na equação a seguir;

$$F_{error} = \sqrt{\sum_i^n (q_{i,experimental} - q_{modelo})^2 \cdot \left(\frac{1}{n_p - p}\right)} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

onde, $q_{i, experimental}$ é a capacidade de adsorção experimental, q_{modelo} representa a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado e p são os números de pontos experimentais realizados.

A equação da função de R^2_{ajust} (Eq. 4.4) é apresentada a seguir:

$$R^2_{ajust} = \left\{ 1 - \left[1 - \frac{\sum_i^n (q_{i,experimental} - \bar{q}_{i,experimental})^2 - \sum_i^n (q_{i,experimental} - q_{modelo})^2}{\sum_i^n (q_{i,experimental} - \bar{q}_{i,experimental})^2} \right] \cdot \left(\frac{n_p - 1}{n_p - p}\right) \right\} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

onde, $q_{i, experimental}$ é a capacidade de adsorção experimental, $\bar{q}_{i, experimental}$ é a media de todos os valores de $q_{i, experimental}$, q_{modelo} representa a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado e p são os números de pontos experimentais realizados.

Os modelos que possuírem menores valores de F_{error} e valores de R^2_{ajust} mais aproximados de um serão os mais adequados para descrever o comportamento experimental (LIMA et al., 2007).

5. CRONOGRAMA

A tabela 5.1 apresenta o cronograma de atividades previsto para o desenvolvimento do presente projeto.

Atividades	2015		2016				2017
	3° Trim.	4° Trim.	1° Trim.	2° Trim.	3° Trim.	4° Trim.	1° Trim.
Cursar disciplinas do programa	x	x	x	x	x	x	
Pesquisa Bibliográfica	x	x	x	x	x	x	x
Desenvolvimento do projeto de qualificação		x	x	x			
Exame de qualificação				x			
Produção e caracterização do carvão ativado				x	x		
Estudos de adsorção de Ciprofloxacina					x	x	
Redigir artigo científico					x	x	
Participar de eventos tecnológicos e científicos						x	x
Defesa da dissertação							x

Tabela 5.1. Cronograma das atividades do projeto.

6. ORÇAMENTO

O orçamento detalhado para a realização do presente projeto está descrito na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Gastos previstos para o desenvolvimento do presente projeto.

Item	Descrição	Quantidade	Valor R\$	Valor total R\$
1	Ciprofloxacina	250 g	20,56	20,56
2	Carbonato de Cálcio	1kg	96,00	96,00
3	Ácido Clorídrico	1L	45,00	45,00
4	Hidróxido de Sódio	1kg	30,00	30,00
5	Ácido Fosfórico	1,7 kg	28,00	28,00
6	Microscopia eletrônica de Varredura	5	100,00	500,00
7	Análise de propriedades de textura (BET e BJH)	3	50,00	150,00
8	Passagens Pelotas Porto Alegre e Porto Alegre – Pelotas	2	55,00	111,00
9	Diárias (para realização dos estudos de adsorção)	5	200,00	1.000,00
Total				1.980,25

Tabela 6.1: Gastos previstos para o desenvolvimento do presente projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical engineering journal**, v. 36, n. 2, p. 174–181, 2007.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BENGTSSON-PALME, J.; LARSSON, D. G. J. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: Proposed limits for environmental regulation. **Environment international**, v. 86, p. 140–149, jan. 2016.

BILA, D. M.; MÁRCIA, D. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.

BINIECKA, M.; CAMPANA, P.; IANNILLI, I. The technological and economic management of the environmental variable in the pharmaceutical–chemical industry. **Microchemical journal, devoted to the application of microtechniques in all branches of science**, v. 79, n. 1-2, p. 325–329, 2005.

BROWN, K. D. et al. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. **The Science of the total environment**, v. 366, n. 2-3, p. 772–783, 2006.

BRUNAUER, S. et al. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BUTTIGLIERI, G.; KNEPPER, T. P. Removal of Emerging Contaminants in Wastewater Treatment: Conventional Activated Sludge Treatment. In: **Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste**. [s.l: s.n.]. p. 1–35.

CABRITA, I., B. Ruiz, A. S. Mestre, I. M. Fonseca, A. P. Carvalho, and C. O. Ania. 2010. “Removal of an Analgesic Using Activated Carbons Prepared from Urban and Industrial Residues.” **Chemical Engineering Journal** 163 (3): 249–55.

CALAMARI, D. et al. Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 7, p. 1241–1248, 2003.

CALVETE, T., et al. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution - kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 627-636, 2009.

CALVETE, Tatiana. **Casca de pinhão in natura e carvão ativo: adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. 129 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CARDOSO, Natali Farias. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada com adsorvente**. 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CASTIGLIONI, S. et al. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 1, p. 357–363, 1 jan. 2006.

CHATZITAKIS, A. et al. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. **Water research**, v. 42, n. 1-2, p. 386–394, jan. 2008.

CRINI, G.; G, C.; H, P. Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. **Dyes and Pigments**, v. 70, n. 3, p. 204–211, 2006.

DAȔBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1-3, p. 135–224, 2001.

DA SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

DA SILVA, Niléia Cristina. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes**. 2015. 179 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia - UNESP, Ilha Solteira, 2015.

DE BRITO, Cristiano Régis Freitas; DE MELO, Ivinne Peixoto; NETO, Jose Capelo. Tratabilidade química e biológica de efluente farmacêutico contendo ciprofloxacino. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 14, n. 3, p. 6-16, 2012.

DE WITTE, B. et al. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. **Journal of hazardous materials**, v. 161, n. 2-3, p. 701–708, 2009.

DELGADO L. F., CHARLES P, GLUCINA K, MORLAY C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. **Science of The Total Environment**, v. 435 – 436, p. 509 – 525, 2012.

DI BERNARDO. **Tratamento de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. p.454. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2011.

DIWAN, V. et al. Antibiotics and antibiotic-resistant bacteria in waters associated with a hospital in Ujjain, India. **BMC public health**, v. 10, n. 1, p. 414, 2010.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. **Series on Chemical Engineering**: Australia. v. 2, 913 p. 1998.

DORIVAL-GARCÍA, N. et al. Simultaneous determination of 13 quinolone antibiotic derivatives in wastewater samples using solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Microchemical journal, devoted to the application of microtechniques in all branches of science**, v. 106, p. 323–333, 2013.

EL-SHAFFEY, E.-S. I.; HAIDER, A.-L.; AL-SUMRI, A. S. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. **Journal of environmental sciences**, v. 24, n. 9, p. 1579–1586, 2012.

FALASCA, S. L.; DEL FRESNO, C. M.; ULBERICH, A. Possibilities for growing queen palm (*Syagrus romanzoffiana*) in Argentina as a biodiesel producer under semi-arid climate conditions. **International journal of hydrogen energy**, v. 37, n. 19, p. 14843–14848, 2012.

FENT, K. et al. Erratum to “Ecotoxicology of human pharmaceuticals” [Aquatic Toxicology 76 (2006) 122–159]. **Aquatic toxicology**, v. 78, n. 2, p. 207–207, 2006.

FLEMING, A.; ALEXANDER, F. MICRO-METHODS OF ESTIMATING PENICILLIN IN BLOOD SERUM. **The Lancet**, v. 244, n. 6324, p. 620–621, 1944.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Phys. Chem. Soc.** v. 40, p. 1361 - 1368. 1906.

FURLAN F. R. **Avaliação da eficiência do processo de Coagulação floculação e adsorção no Tratamento de efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GIGER, W. Produits chimiques : Facteurs de risque pour l’environnement et la santé, **EAWAG news**. 53; p 3-5, 2002.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A.-N. A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. **Microporous and mesoporous materials: the official journal of the International Zeolite Association**, v. 52, n. 2, p. 105–117, 2002.

GRACIA-LOR, E. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. **Chemosphere**, v. 87, n. 5, p. 453–462, 2012.

GUO, J.; JIA, G.; LUA, A. C. Adsorption of sulfur dioxide onto activated carbons prepared from oil-palm shells impregnated with potassium hydroxide. **Journal of chemical technology and biotechnology**, v. 75, n. 11, p. 971–976, 2000.

HASSANI, A. et al. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling. **Journal of molecular catalysis. A, Chemical**, v. 409, p. 149–161, 2015.

HE, K. et al. Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted

surface water. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 106, p. 136–143, 15 mar. 2015.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem.**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOSSEINZADEH, H.; MOHAMMADI, S. Quince seed mucilage magnetic nanocomposites as novel bioadsorbents for efficient removal of cationic dyes from aqueous solutions. **Carbohydrate polymers**, v. 134, p. 213–221, 10 dez. 2015.

HU, X.; ZHOU, Q.; LUO, Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. **Environmental pollution**, v. 158, n. 9, p. 2992–2998, set. 2010.

IKEHATA, K. et al. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. **Ozone: Science & Engineering**, v. 28, n. 6, p. 353–414, 2006.

INYANG, Mandu et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource technology**, v. 110, p. 50-56, 2012.

ISAH A., U. et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 102, p. 265–273, 2015.

JIANG, Y. et al. Distribution and ecological risk of antibiotics in a typical effluent-receiving river (Wangyang River) in north China. **Chemosphere**, v. 112, p. 267–274, 2014.

JJEMBA, P. K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 63, n. 1, p. 113–130, jan. 2006.

JOHNSON, A. C. et al. Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers. **The Science of the total environment**, v. 511, p. 747–755, 2015.

KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. **The Science of the total environment**, v. 361, n. 1-3, p. 196–207, 2006.

KOLPIN, D. W. et al. Response to Comment on “Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance”. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 18, p. 4007–4008, 2002.

KUMAR, K. V. et al. Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2865–2872, 2005.

KUMAR, Y. P. et al. Comparison for adsorption modelling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 1246–1251, 2006.

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; MATIS, K. A. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption. **Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects**, v. 490, p. 74–83, 2016.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LATA, H. et al. Adsorptive removal of basic dye by chemically activated *Parthenium* biomass: equilibrium and kinetic modeling. **Desalination**, v. 219, n. 1-3, p. 250–261, 2008.

LAUFENBERG, G. Bioadsorbents from fruit and vegetable processing residues for wastewater treatment. In: **Handbook of Waste Management and Co-Product Recovery in Food Processing**. [s.l: s.n.]. p. 537–552.

LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental pollution**, v. 187, p. 193–201, abr. 2014.

LIMA, É. C. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de araucária augustifolia como bioissorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

LIMA, E. C. et al. Adsorption of Cu(II) on Araucaria angustifolia wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of hazardous materials**, v. 140, n. 1-2, p. 211–220, 2007.

LIU, H. et al. Adsorption behavior of ammonium by a bioadsorbent – Boston ivy leaf powder. **Journal of environmental sciences**, v. 22, n. 10, p. 1513–1518, 2010.

LORENZI H. **Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa: Editora Plantarum 352p. 1992

LORENZI, H. **Árvores brasileiras – manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. 4ª Ed., Vol. 1, Instituto Plantarum, Nova Odessa, 368p. 2002.

MA, Y. et al. Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge. **The Science of the total environment**, v. 518-519, p. 498–506, 15 jun. 2015.

MACHADO, Fernando Machado. **Adsorção do corante sintético vermelho reativo 194 de efluente aquoso por nanotubos de carbono de paredes múltiplas e por carvão ativo**. 2011. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 192, n. 3, p. 1122–1131, 15 set. 2011.

MANZETTI, S.; SERGIO, M.; ROSSELLA, G. The environmental release and fate of antibiotics. **Marine pollution bulletin**, v. 79, n. 1-2, p. 7–15, 2014.

MARSH, Harry; REINOSO, Francisco Rodríguez. **Activated carbon**. Elsevier, 2006.

MARTUCCI, A. et al. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. **Microporous and mesoporous materials: the official journal of the International Zeolite Association**, v. 148, n. 1, p. 174–183, 2012.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MENDELSON, R.; RICHARD, M. Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd ed By Peter R. Griffiths (University of Idaho, Moscow) and James A. De Haseth (University of Georgia, Athens). J. Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ. 2007. xviii 530 pp. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 43, p. 13358–13358, 2007.

MESTRE, A. S. et al. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. **Chemical engineering journal**, v. 253, p. 408–417, 2014.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Norma de Qualidade de água para Consumo Humano**. Portaria 2914. Dezembro de 2011.

MOREIRA, M. A. C. et al. Characterization of Syagrus romanzoffiana oil aiming at biodiesel production. **Industrial crops and products**, v. 48, p. 57–60, 2013.

NASUHOGLU, D.; RODAYAN, A.; BERK, D.; YARGEAU, V. **Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis**. Chemical Engineering Journal, Amsterdam, v. 189-190, n. 1, p. 41–48, 2012.

NGUMBA, E.; GACHANJA, A.; TUHKANEN, T. Occurrence of selected antibiotics and antiretroviral drugs in Nairobi River Basin, Kenya. **The Science of the total environment**, v. 539, p. 206–213, 1 jan. 2016.

PASSOS, C. G. et al. Use of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4-azadecylsilica xerogels as adsorbent for Pb(II). **Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects**, v. 316, n. 1-3, p. 297–306, 2008.

PENG, X. et al. A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China. **The Science of the total environment**, v. 371, n. 1-3, p. 314–322, 1 dez. 2006.

PEREIRA, Elaine et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: Utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Quim. Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

PETROVIĆ, M. et al. Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole–linear ion trap in different types of water in Serbia. **The Science of the total environment**, v. 468-469, p. 415–428, 2014.

RAMOS, Paulize H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Quim. Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

REED, S. J. B. Scanning electron microscopy. In: **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. p. 41–75, 1996.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SANTANA, M. F. S. et al. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, n. 3, p. 261–273, 2012.

SANTOS, L. H. M. L. M. et al. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **The Science of the total environment**, v. 461-462, p. 302–316, 2013.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qq em carvão ativado comercial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNIOESTE, 2008.

SCOTT FOGLER, H. Elements of chemical reaction engineering. **Chemical engineering science**, v. 42, n. 10, p. 2493, 1987.

SEIFRTOVÁ, M. et al. Determination of fluoroquinolone antibiotics in hospital and municipal wastewaters in Coimbra by liquid chromatography with a monolithic column and fluorescence detection. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 391, n. 3, p. 799–805, 2008.

SHAN, D. et al. Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling. **Journal of hazardous materials**, v. 305, p. 156–163, 15 mar. 2016.

SILVA, E. R., - **Problematizando o descarte de medicamentos vencidos: Para onde destinar?** Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio, Ministério da Saúde, Fundação Osvaldo Cruz 2005.

SILVESTRE-ALBERO, A. et al. Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry. **Microporous and mesoporous materials: the official journal of the International Zeolite Association**, v. 120, n. 1-2, p. 62–68, 2009.

SIPS, R.; **Journal of Chem. Phys.** v. 16, p.490-495. 1948.

SOLLIEC, M. et al. Fractionation and analysis of veterinary antibiotics and their related degradation products in agricultural soils and drainage waters following swine manure amendment. **The Science of the total environment**, v. 543, p. 524–535, 2016.

TANG, D. et al. Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. **Journal of hazardous materials**, v. 143, n. 1-2, p. 49–56, 2007.

TAMTAM, F. et al. **Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions.** Science of the total environment. Amsterdam, v. 393, n. 1, p. 84 – 95, 2008.

TONUCCI, Marina Caldeira. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos.** 2014. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

VAN DOORSLAER, X. et al. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption. **Applied catalysis. B, Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 540–547, 2011.

WANG, Y. X.; NGO, H. H.; GUO, W. S. Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. **The Science of the total environment**, v. 533, p. 32–39, 15 nov. 2015.

WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. **Carbon**, v. 27, n. 1, p. 13–22, 1989.

ZHANEL, G. G. et al. A critical review of the fluoroquinolones: focus on respiratory infections. **Drugs**, v. 62, n. 1, p. 13–59, 2002.

ZHANG, Q. et al. Sorption of norfloxacin onto humic acid extracted from weathered coal. **Journal of environmental management**, v. 102, p. 165–172, 2012.

ZHANG, X. et al. Degradation of ciprofloxacin in aqueous bismuth oxybromide (BiOBr) suspensions under visible light irradiation: A direct hole oxidation pathway. **Chemical engineering journal**, v. 274, p. 290–297, 2015.

ZHOU, L. et al. Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 574–581, 30 jan. 2014.